



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 20 847 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 20 847.6
㉔ Anmeldetag: 6. 5. 1999
㉓ Offenlegungstag: 9. 11. 2000

㉑ Int. Cl.⁷:
C 07 F 15/04
C 07 F 15/00
C 07 F 9/50
B 01 J 31/24
B 01 J 31/06
C 07 B 37/00
C 07 B 49/00
C 07 B 41/00
C 07 B 43/00
C 08 F 12/36
C 08 G 83/00

DE 199 20 847 A 1

// C07D 295/04, 213/04

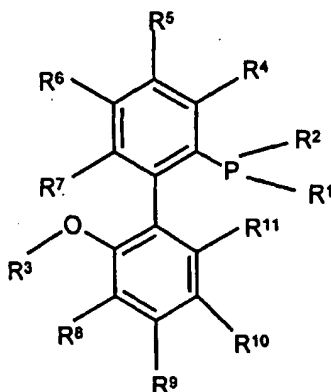
㉑ Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Haber, Steffen, Dr., 76829 Landau, DE; Meudt,
Andreas, Dr., 65439 Flörsheim, DE; Nörenberg,
Antje, Dr., 64572 Büttelborn, DE; Scherer, Stefan,
Dr., 64572 Büttelborn, DE; Vollmüller, Frank, Dr.,
55130 Mainz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ㉓ Pd- und Ni-Komplexe von Biphenyl-2-yl-phosphanen und ihre Anwendung in katalytischen C,C-,N- und C,O-Kupplungen
㉔ Die Erfindung betrifft neue Pd- und Ni-Komplexe mit einem Biphenyl-2-yl-phosphan der Formel (I)



(I),

kynyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, Mg_{0.5}, ZnCl, ZnBr, Zn_{0.5}, PO(Phenyl)₂, PO-(C₁-C₈-Alkyl)₂, PO₃-(C₁-C₈-Alkyl)₂, SO₂R, SOR, SiR₃, C(=O)R, C(=O)NR₂, C(=O)NHR oder C(=O)OR bedeuten; oder R³ eine polymere Matrix, die unmittelbar oder über ein aliphatisches, aromatisches oder araliphatisches Brückenglied mit dem R³ benachbarten phenolischen Sauerstoffatom verbunden ist, bedeutet; und R⁴ bis R¹¹ Wasserstoff oder Substituenten bedeuten. Die neuartigen Komplexe können als Katalysatoren für C,C-, C,N- und C,O-Kupplungen eingesetzt werden, z. B. für Suzuki, Grignard- oder Stille-Kupplungen sowie für Heck-Reaktionen.

worin
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 4 bis 8 Ring-C-Atomen, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₂-C₁₂)-Alkynyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1 bis 3 an der Zahl sein und die Bedeutung (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, F oder CF₃ haben können, oder Heteroaryl bedeuten; oder R¹ und R² zusammen eine 1,ω-Alkandiyyl-Kette mit 3 bis 8 C-Atomen sind; R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₂-C₁₂)-Al-

DE 199 20 847 A 1

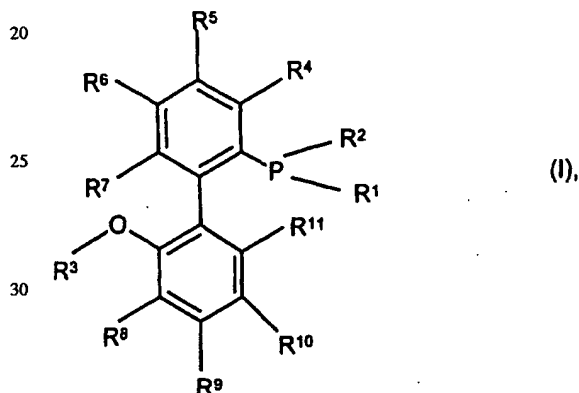
Beschreibung

C,C-, C,N- und C,O-verknüpfte Biaryle, Styrole, Phenylacetylene, Aniline, Phenoether und Diarylether sind bedeutungsvolle Zwischenprodukte in der chemischen Industrie. Bisher bekannte Katalysatorsysteme ermöglichten es, C,C-, C,N- und C,O-Kupplungen an Iod- und Bromaromaten sowie an den aus entsprechenden Phenolen erhältlichen Triflaten oder Nonaflaten durchzuführen. Kupplungsreaktionen an nichtaktivierten Chloraromaten konnten bisher nicht oder nur in geringen Ausbeuten durchgeführt werden.

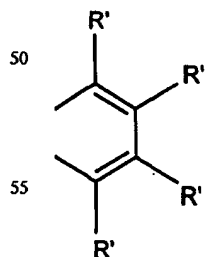
Der Erfindung lag damit die Aufgabe zugrunde, auf einfache und kostengünstige Weise Katalysatorsysteme bereitzustellen, die C,C-, C,N- und C,O-Kupplungsreaktionen von Chloraromaten mit guten Ausbeuten ermöglichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Komplexe von Phosphanen der nachstehenden Formel (I) mit Pd oder Ni äußerst effiziente Katalysatoren in einer Vielzahl von C,C-, C,N- und C,O-Kupplungsreaktionen von Aryl- und Alkylmetallaten, Phenolaten, Alkoxiden, Aminen und Amiden mit Arylhalogeniden und Arylsulfonaten sind. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind sehr effizient in Suzuki-, Grignard-, Stille-Kupplungen und Kupplungen von Arylsilanen und Arylzinkverbindungen und zeigen auch hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bei Heck-Reaktionen von Olefinen und Acetylenen. Dabei können auch nichtaktivierte Chloraromaten mit hohen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten umgesetzt werden. Die genannten Katalysatoren sind neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Komplexe von Palladium oder Nickel mit Biphenyl-2-ylphosphanen der allgemeinen Formel (I),

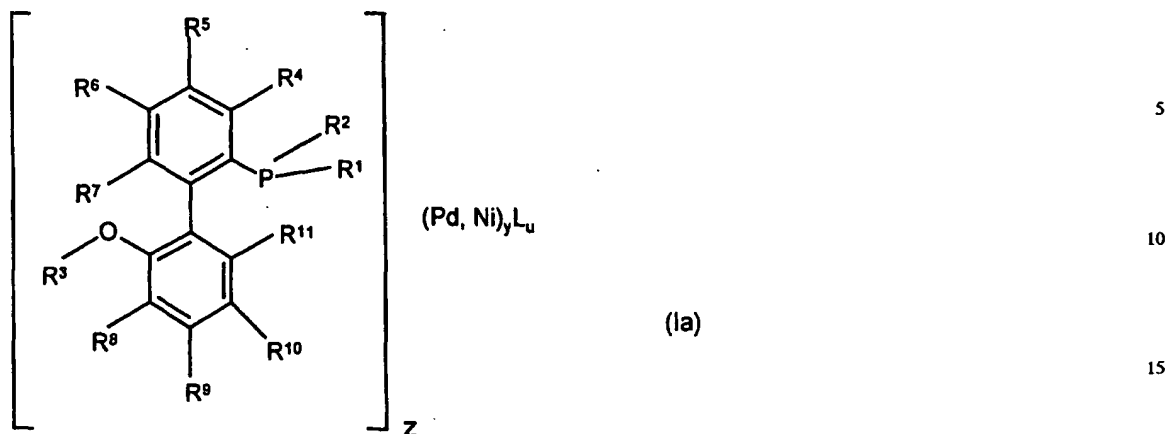


worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 4 bis 8 Ring-C-Atomen, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_2-C_{12}) -Alkynyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1 bis 3 an der Zahl sein und die Bedeutung (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, F oder CF_3 haben können, oder Heteroaryl bedeuten; oder R^1 und R^2 zusammen eine 1,ω-Alkandiyl-Kette mit 3 bis 8 C-Atomen sind; R^3 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_2-C_{12}) -Alkynyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, $Mg_{0,5}$, ZnCl, ZnBr, $Zn_{0,5}$, POPhenyl₂, PO- (C_1-C_8) -Alkyl₂, PO₃- (C_1-C_8) -Alkyl₂, SO₂R, SOR, SiR₃, C(=O)R, C(=O)NR₂, C(=O)NHR oder C(=O)OR bedeuten, wobei R C_1-C_4 -Alkyl, CF₃, Phenyl oder TolyI bedeutet; oder R^3 eine polymere Matrix, die unmittelbar, oder über ein aliphatisches, aromatisches oder araliphatisches Brückenglied mit dem R^3 benachbarten phenolischen Sauerstoffatom verbunden ist, bedeutet; und R^4 bis R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_2-C_{12}) -Alkynyl, Phenyl; OSO₂R' oder SiR'₃ bedeuten, oder einmalig zwei benachbarte Reste R^4 bis R^{11} zusammen eine Einheit der Formel



sind, worin die Reste R' unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen vorzugsweise der allgemeinen Formel (Ia)



worin z eine Zahl von 1 bis 4y ist; y eine Zahl von 1 bis 6; u eine Zahl von 0 bis 7y ist;

L ein Ligand oder eine Kombination von Liganden, beispielsweise H, NO, Halogen, wie Cl, Cyclopentadienyl, Cyclooctadien, Phosphan, Phosphit, CO, CN, (C₁-C₄-alkyl)CN, C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl, z. B. Phenyl, substituiertes Phenyl, z. B. Toly, Alkylaryl, z. B. Benzyl, oder Naphthyl, Heteroaryl, wie Pyridinyl, C₂-C₈-Alkenyl, insbesondere Allyl, C₂-C₈-Alkinyl, Nitrat oder Acetat; und R¹ bis R¹¹ wie vorstehend definiert sind.

Bevorzugte Reste R¹ und R² sind C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, Phenyl, Fluorphenyl, Pyridyl, Toly, Difluorphenyl, Methoxyphenyl oder Bis(trifluormethyl)phenyl, oder R¹ und R² bilden zusammen eine 1,ω-Alkandyl-Kette mit 4 bis 5 C-Atomen.

Bevorzugte Reste R³ sind Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, Phenyl, Pyridyl, Triflat, Mesylat, Tosylat oder Trimethylsilyl.

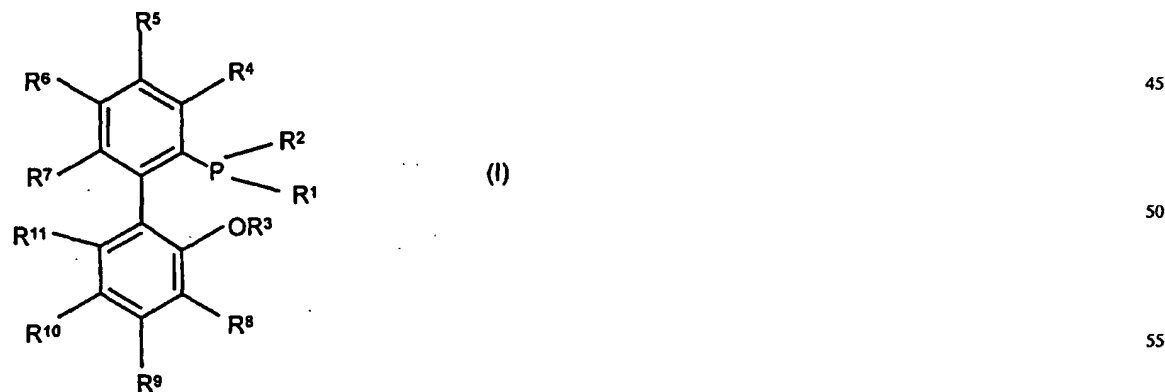
Weiterhin bevorzugt ist die kovalente Verknüpfung der Verbindung der Formel (I) bzw. (Ia) mit einer polymeren Matrix über das dem Rest R³ benachbarten O-Atom. In diesem Fall ist R³ vorzugsweise ein Rest M-, M-(C₁-C₈)-Alkylen, M-Polyoxyalkylen, wie z. B. M-[X-O]_a-, wobei X -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH(CH₃)-CH₂- oder -CH₂-CH(CH₃)-ist und a eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, ist, M-Polyiminoalkylen, wie z. B. M-[X-NH]_a-, wobei X und a wie vorstehend definiert sind, und M eine polymere Matrix bedeutet.

Die polymere Matrix M kann beispielsweise ein Polystyrol sein. Durch die Anbindung der Verbindung der Formel (I) bzw. (Ia) an eine Polymermatrix können die erfindungsgemäßen Komplexe leicht von den Reaktionsprodukten abgetrennt und wiederverwendet werden.

Bevorzugte Reste R⁴ bis R¹¹ sind Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, Phenyl, OSO₂CH₃, OSO₂C₆H₅ oder OSO₂C₆H₄CH₃, z. B. OSO₂C₆H₄-p-CH₃. R bedeutet vorzugsweise Methyl oder Phenyl.

R' bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend definierten Komplexe, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Biphenyl-2-yl-phosphan der Formel (I)

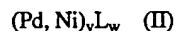


mit einer Pd- oder Ni-Verbindung umgesetzt.

Bevorzugt sind hierbei molare Verhältnisse von Biphenyl-2-yl-phosphan zur Pd- oder Ni-Verbindung von 0,7 zu 1 bis 8 zu 1, besonders bevorzugt 0,95 zu 1 bis 4,0 zu 1.

Es kann prinzipiell jedes Pd- oder Ni-Salz oder jeder Pd- oder Ni-Komplex verwendet werden, bei dem ein vollständiger oder teilweiser Ligandenaustausch oder eine Ligandenaddition unter Bildung von Biphenyl-2-yl-phosphan-palladium- oder -nickel-Komplexen erfolgen kann.

Die Pd- oder Ni-Verbindung ist beispielsweise eine Verbindung der Formel (II)



worin L und y wie vorstehend definiert sind, und w eine Zahl von y bis 8y ist.

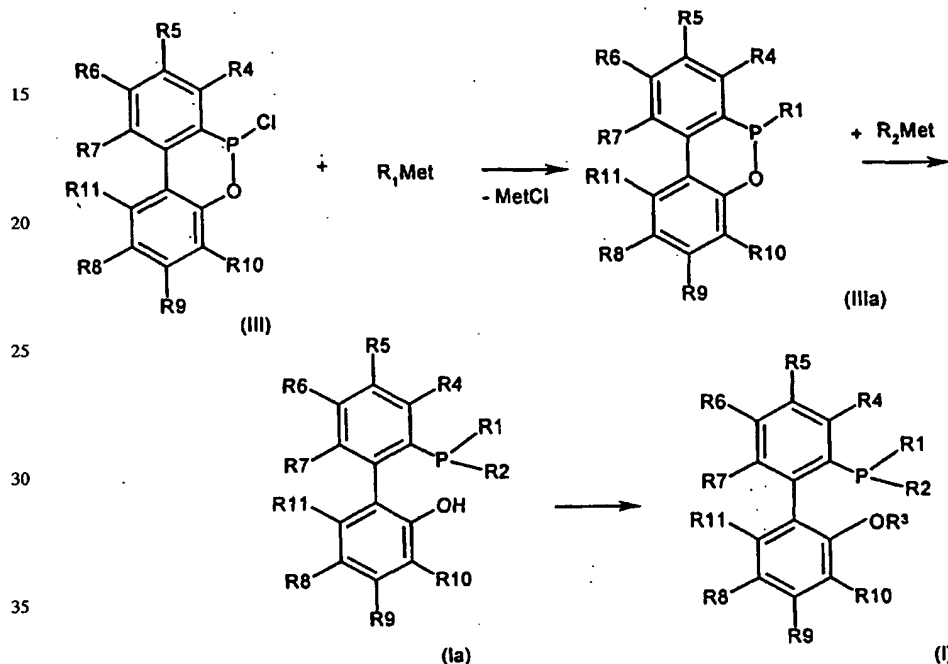
Als besonders vorteilhaft erwiesen sich PdCl_2 , $(\text{Cyclooctadien})\text{PdCl}_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(\text{H}_3\text{CCN})_2\text{PdCl}_2$, Na_2PdCl_4 , H_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{Acetylacetonat})$, NiCl_2 , NiBr_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und NiSO_4 .

Die Umsetzung von Pd- oder Ni-Salzen oder -komplexen mit Biphenyl-2-yl-phosphanen kann in aromatischen oder aliphatischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -35°C und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt werden, vorzugsweise in Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Dichlormethan, Toluol, Aceton oder Acetonitril, besonders bevorzugt in THF oder Dichlormethan.

Biphenyl-2-yl-phosphane der Formel (I) können gemäß nachfolgendem Schema aus Oxaphosphorinchloriden der Formel (III) hergestellt werden.

10

Schema



R^1Met und R^2Met sind metallorganische Verbindungen, wobei R^1 und R^2 wie vorstehend definiert sind, und Met ein Metallion oder ein Metallhalogenidion, z. B. Li, MgCl, MgBr, ZnCl, ZnBr, $\text{Mg}_{0,5}$ oder $\text{Zn}_{0,5}$ bedeutet.

Aufgrund der hohen Reaktivitätsunterschiede der P-Cl- und der P-O-Bindung kann eine selektive Einführung zweier verschiedener Reste R^1 und R^2 am Phosphor erreicht werden. Die OH-Gruppe in Verbindung (Ia) kann durch Umsetzung mit geeigneten Reagentien funktionalisiert und damit blockiert werden.

Oxaphosphorine sind aus der DE-A1-195 21 339 bekannt und können nach der dort oder nach der in DE-A1-195 21 340 beschriebenen Methode hergestellt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pd- und Ni-Komplexe als Katalysator für C-C-, C-N- und C-O-Kupplungen, insbesondere von Arylmatalaten, Alkylmetallaten, Phenolen, Phenolaten, Alkoholen, Alkoxiden, Aminen oder Amiden mit Arylhalogeniden, vorzugsweise Arylchloriden, oder Arylsulfonaten. Die genannten Kupplungsreaktionen sind in der Literatur als Suzuki-, Grignard- und Stille-Kupplungen sowie als Heck-Reaktionen bekannt.

Der erfindungsgemäße Pd- oder Ni-Komplex kann dabei als Feststoff oder in Lösung eingesetzt, oder in situ hergestellt werden, indem man dem Gemisch der zu kuppelnden Reaktanden ein Pd- oder Ni-Salz und ein Biphenyl-2-yl-phosphan der Formel (I) zusetzt. Die Kupplungsreaktionen können analog zu allgemeinen Kupplungsvorschriften des Standes der Technik durchgeführt werden (z. B. F. Diederich et al., "Metal-catalyzed crosscoupling reactions", Wiley-VCH, Weinheim 1998).

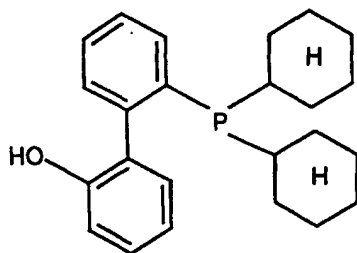
55

Beispiel 1

Herstellung von 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl

47 g (0,2 mol) Oxaphosphorinchlorid der Formel (III), worin R^4 bis R^{11} gleich H sind, werden in 150 ml Xylol vorgelegt und bei 80°C im Laufe einer Stunde mit 0,45 mol Cyclohexylmagnesiumchlorid in THF versetzt. Danach wird so viel THF abdestilliert, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wird. Nach dreistündigem Nachrühren bei dieser Temperatur kühlt man auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 80 ml Wasser, neutralisiert mit konzentrierter Schwefelsäure und trennt die organische Phase ab. Nach Einengen und Abkühlen auf 0°C kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff aus; Ausbeute 57,8 g (79%).

65



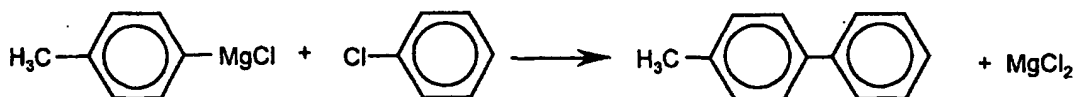
Beispiel 2

Herstellung des Komplexes von 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl und Palladiumchlorid

Eine Mischung aus 2,5 mmol PdCl_2 und 2,5 mmol 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl in 25 ml THF werden bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die so erhaltene Katalysatorlösung kann direkt für Kupplungsreaktionen eingesetzt werden.

Beispiel 3 (Anwendungsbeispiel)

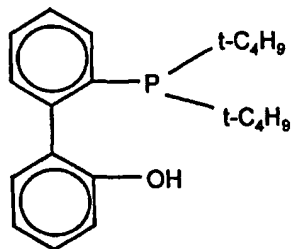
Kupplung von p-Tolylmagnesiumchlorid mit Chlorbenzol



Eine Lösung von 55,7 g Chlorbenzol in 150 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 0,1 mmol der in Beispiel 2 hergestellten Katalysatorlösung versetzt. Nach dem Aufheizen auf Rückflußtemperatur wird mit dem langsamen Zutropfen einer Lösung von 500 mmol p-Tolylmagnesiumchlorid begonnen. Nach Vervollständigung der Zugabe und dreistündigem Nachrühren bei Rückflußtemperatur wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen. Nach Phasentrennung, zweifacher Extraktion der wäßrigen Phase mit Toluol und destillativer Entfernung der organischen Lösungsmittel verbleibt 4-Methylbiphenyl als farbloser Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wird; Schmelzpunkt 48°C , Ausbeute 77,4 g (93%).

Beispiel 4

Herstellung von 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl



47 g Oxaphosphorin der Formel (III) (R^4 bis $\text{R}^{11} = \text{H}$) werden in 150 ml Xylol vorgelegt und bei 80°C im Laufe einer Stunde mit 0,42 mol tert.-Butyllithium-Lösung (in Hexan) versetzt. Danach wird so viel Hexan abdestilliert, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wird. Nach dreistündigem Nachrühren bei dieser Temperatur kühlt man auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 80 ml Wasser, neutralisiert mit konzentrierter Schwefelsäure und trennt die organische Phase ab. Nach Einengen und Abkühlen auf 0°C kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff aus; Ausbeute 55,3 g (88%).

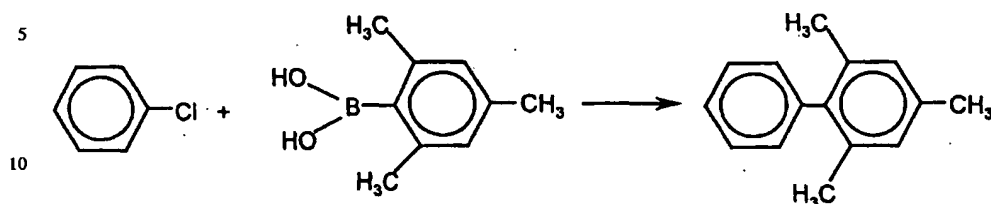
Beispiel 5

Herstellung des Komplexes von 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl und Palladiumchlorid

Eine Mischung aus 2,5 mmol PdCl_2 und 2,5 mmol 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl in 25 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt der Komplex als rotbrauner Feststoff.

Beispiel 6 (Anwendungsbeispiel)

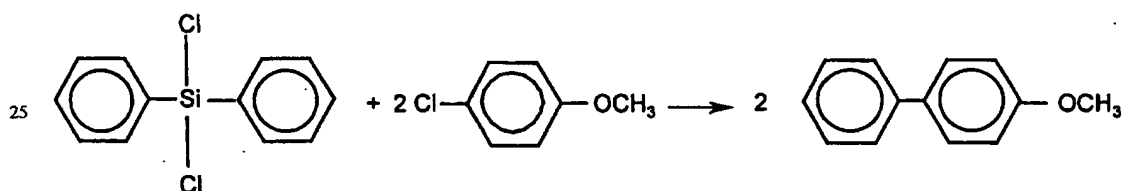
Suzuki-Kupplung von Chlorbenzol mit Mesitylboronsäure



15 10 mmol Mesitylboronsäure, 0,01 mmol des in Beispiel 5 hergestellten Katalysators, 15 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 50 ml 1,2-Dimethoxyethan, 5 ml Wasser und 10 mmol Chlorbenzol werden für 6 h auf 80°C erhitzt. Nach der Extraktion mit Toluol, mehrfachem Auswaschen der organischen Phase mit gesättigter Kochsalzlösung, Trocknung über MgSO_4 und Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum verbleiben 1,3 g 2,4,6-Trimethylbiphenyl (66%).

Beispiel 7 (Anwendungsbeispiel)

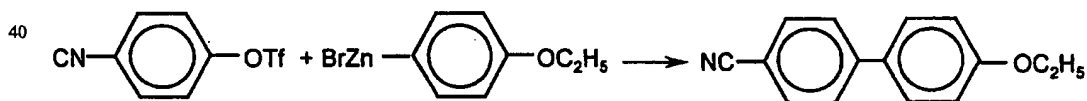
Kupplung von Diphenyldichlorsilan mit p-Chloranisol



30 Zu einer Suspension von 72 mmol Kaliumfluorid in 20 ml Dimethylformamid gibt man 3 mmol Diphenyldichlorsilan, 6 mmol p-Chloranisol und 0,5 mmol des in Beispiel 5 hergestellten Katalysators. Nach sechsstündigem Rühren bei 120°C wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung hydrolysiert und mit Ethylacetat hydrolysiert. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wird das verbliebene 4-Methoxybiphenyl einer Reinigung durch Säulenchromatographie (Hexan/Ethylacetat 6 : 1) unterzogen; Ausbeute 0,49 g (89%).

Beispiel 8 (Anwendungsbeispiel)

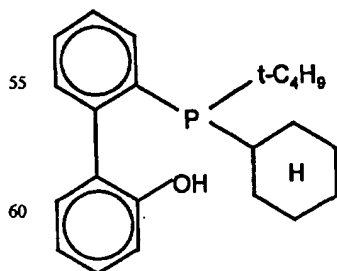
4'-Cyano-4-ethoxybiphenyl aus 4-Ethoxyphenylzinkbromid und 4-Cyanophenyltriflat



45 Zu einer Lösung von 10 mmol 4-Ethoxyphenylzinkbromid (0,5-molar in 2 : 1 THF/Hexan) gibt man 9,7 mmol 4-Cyanophenyltriflat und 0,05 mmol des Komplexes von 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl und Palladiumchlorid. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 65°C , wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan/Ethylacetat 5, 5 : 1) werden 1,91 g 4'-Cyano-4-ethoxybiphenyl (Ausbeute 88%) erhalten; Schmelzpunkt 99°C .

Beispiel 9

Herstellung von 2-(tert.-Butyl-cyclohexyl-phosphino)-2'-hydroxybiphenyl



65 47 g Oxaphosphorin der Formel (III) (R^4 bis $\text{R}^{11} = \text{H}$) werden in 150 ml Xylol vorgelegt und bei 30°C im Laufe einer Stunde mit 0,205 mol Cyclohexylmagnesiumchlorid (gelöst in THF) versetzt und anschließend 1 h bei 80°C gerührt. Anschließend werden bei 65°C 0,205 mol tert.-Butyllithium (in Hexan) zugetropft. Danach wird so viel Hexan abdestilliert, bis eine Temperatur von 110°C erreicht wird. Nach dreistündigem Nachrühren bei dieser Temperatur kühlt man auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 80 ml Wasser, neutralisiert mit konzentrierter Schwefelsäure und trennt die organische

Phase ab. Nach Einengen und Abkühlen auf 0°C kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff, der aus Toluol umkristallisiert wird, aus; Ausbeute 52,4 g (77%).

Beispiel 10

Herstellung des Komplexes aus 2-(tert.-Butyl-cyclohexyl-phosphino)-2'-hydroxybiphenyl und Palladiumiodid

Eine Mischung aus 2,5 mmol PdI_2 und 5,0 mmol 2-(tert.-Butyl-cyclohexylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl in 25 ml THF wird bei Raumtemperatur vier Stunden gerührt. Die so erhaltene Katalysatorlösung kann direkt für Kupplungsreaktionen eingesetzt werden.

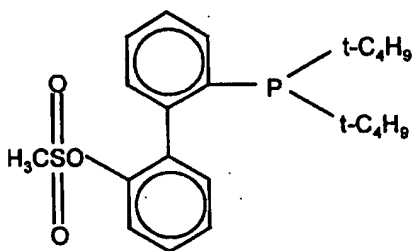
Beispiel 11 (Anwendungsbeispiel)

4'-Cyano-4-ethoxybiphenyl aus 4-Ethoxyphenylzinkbromid und 4-Cyanophenylmesylat

Zu einer Lösung von 10 mmol 4-Ethoxyphenylzinkbromid (0,5-molar in 2 : 1 THF/Hexan) gibt man 9,7 mmol 4-Cyanophenyltriflat und 0,5 mmol des in Beispiel 10 hergestellten Komplexes von 2-(tert.-Butyl-cyclohexyl-phosphino)-2'-hydroxybiphenyl und Palladiumiodid. Nach der Zugabe von 50 ml Xylol wird soviel THF und Hexan abdestilliert, bis eine Innentemperatur von 110°C erreicht wird. Nach sechsständigem Erhitzen bei dieser Temperatur, wäßriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan/Ethylacetat 5, 5 : 1) wird 4'-Cyano-4-ethoxybiphenyl in einer Ausbeute von 1,97 g (91%) erhalten.

Beispiel 12

Herstellung von 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-(methansulfonyloxy)biphenyl



Zu einer Lösung von 62,8 g (0,2 mol) 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl und 0,205 mol Triethylamin in 100 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C im Laufe einer halben Stunde 0,202 mol Methansulfonylchlorid zu. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur, wäßriger Aufarbeitung mit Sauerstoff-freiem Eiswasser und vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-(methansulfonyloxy)biphenyl als farbloser Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute.

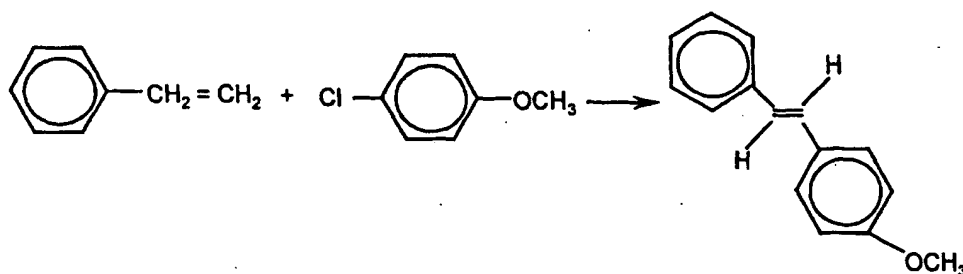
Beispiel 13

Herstellung des Komplexes aus 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-(methansulfonyloxy)-biphenyl und Palladiumacetat

Eine Mischung aus 2,5 mmol $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 3 mmol 2-(Di-tert.-butylphosphino)-2'-methansulfonyloxybiphenyl in 12,5 ml Toluol und 12,5 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Die so erhaltene Katalysatorlösung ist nicht unbegrenzt haltbar und sollte direkt eingesetzt werden.

Beispiel 14 (Anwendungsbeispiel)

trans-4-Methoxystilben durch Heck-Reaktion von Styrol und p-Chloranisol



Zu einer Lösung von 25 mmol 4-Chloranisol und 30 mmol frisch destilliertem Styrol gibt man bei Raumtemperatur nacheinander 25 mg 2,6-Di-tert.-butylphenol, 30 mmol Natriumacetat, 50 ml N,N-Dimethylacetamid und 0,3 mmol Ka-

talysator enthaltende Lösung aus Beispiel 13. Nach sechsständigem Erhitzen auf 120°C wird mit 200 ml Eiswasser hydrolysiert und der Niederschlag abgesaugt. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man 4,6 g blaßgelbes trans-4-Methoxystilben (Ausbeute 88%).

5

Beispiel 15

Herstellung von 2-(Di-sec.-butylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl

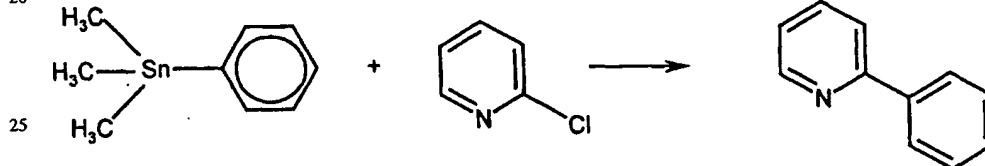
47 g (0,2 mol) Oxaphosphorin der Formel (III) (R^4 bis $R^{11} = H$) werden in 150 ml Xylol vorgelegt und bei 80°C im Laufe einer Stunde mit 0,45 mol sec.-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (in THF) versetzt. Danach wird laufend so viel THF abdestilliert, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wird. Nach dreistündigem Nachrühren bei dieser Temperatur kühlt man auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 50 ml Wasser, neutralisiert mit konzentrierter Schwefelsäure und trennt die organische Phase ab. Nach Einengen und Abkühlen auf 0°C kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff aus; Ausbeute 37,0 g (59%).

15

Beispiel 16 (Anwendungsbeispiel)

2-Phenylpyridin durch Stille-Kupplung von Phenyltrimethylstannan mit 2-Chlorpyridin unter in situ-Erzeugung des Katalysators

20



25

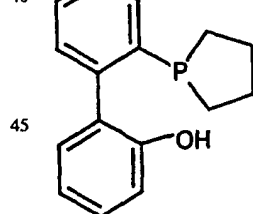
Zu einer Lösung von 25 mmol Phenyltrimethylstannan und 25 mmol 2-Chlorpyridin in 60 mL THF gibt man bei Raumtemperatur nacheinander 0,03 mmol Palladiumchlorid und 0,1 mmol 2-(Di-sec.-butylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach der Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumfluoridlösung und dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Toluol werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält 3,6 g 2-Phenylpyridin (Ausbeute 92%).

35

Beispiel 17

Herstellung von 2-(Pentamethylen-1,5-diylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl

40



45

47 g (0,2 mol) Oxaphosphorin der Formel (III) (R^4 bis $R^{11} = H$) werden in 150 ml Xylol vorgelegt und bei 80°C im Laufe einer Stunde mit 0,20 mol Pentamethylenbis-(magnesiumbromid)-Lösung (0,5-molar in THF) versetzt. Danach wird so viel THF abdestilliert, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wird. Nach dreistündigem Nachrühren bei dieser Temperatur kühlt man auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 75 ml Wasser, neutralisiert mit konzentrierter Schwefelsäure und trennt die organische Phase ab. Nach Einengen im Vakuum fällt das Produkt als farblose Flüssigkeit an; Ausbeute 87%.

55

Beispiel 18

Herstellung des Komplexes aus $NiCl_2$ und 2-(Pentamethylen-1,5-diylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl

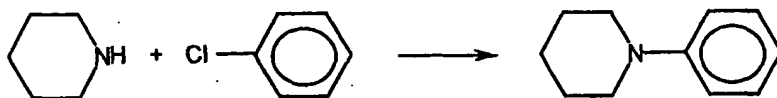
60

5 mmol $NiCl_2$ werden in 50 ml Toluol vorgelegt und mit 10 mmol 2-(Pentamethylen-1,5-diylphosphino)-2'-hydroxybiphenyl versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei 55°C wird die so erhaltene Katalysatorlösung möglichst rasch verwendet.

65

Beispiel 19 (Anwendungsbeispiel)

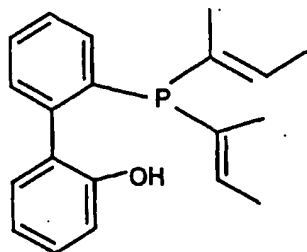
N-Phenylpiperidin durch Kupplung von Piperidin und Chlorbenzol



Zu 30 mmol Chlorbenzol, 5 mmol Piperidin und 10 mmol Kaliumcarbonat in 40 ml DMSO gibt man bei Raumtemperatur die in Beispiel 18 erhaltene Katalysatorlösung. Nach achtestündigem Erhitzen auf 90°C und wäßriger Aufarbeitung wird N-Phenylpiperidin in einer Ausbeute von 86% erhalten.

Beispiel 20

Herstellung von 2-(Bis[1-methyl-1-propenyl]phosphino)-2'-hydroxybiphenyl



47 g (0,2 mol) Oxaphosphorin der Formel (III) (R^4 bis $R^{11} = H$) werden in 150 ml Xylol vorgelegt und bei 80°C im Laufe einer Stunde mit 0,45 mol 1-Methyl-1-propenylmagnesium-bromid-Lösung (in THF) versetzt. Danach wird so viel THF abdestilliert, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wird. Nach dreistündigem Nachrühren bei dieser Temperatur kühlt man auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 70 ml Wasser, neutralisiert mit 50%iger Schwefelsäure und trennt die organische Phase ab. Nach Einengen im Vakuum fällt das Produkt als farblose Flüssigkeit an; Ausbeute 88%.

Beispiel 21

Herstellung von 2-(Bis[1-methyl-1-propenyl]phosphino)-2'-(acetoxy)biphenyl

2,0 mmol 2-(Bis[1-methyl-1-propenyl]phosphino)-2'-hydroxybiphenyl werden in 10 ml Toluol gelöst und tropfenweise mit 2,8 mmol Acetanhydrid versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 55°C kühlt man auf 0°C ab. Nach wäßriger Aufarbeitung mit Sauerstoff-freiem Eiswasser und vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt 2-(Bis[1-methyl-1-propenyl]phosphino)-2'-(acetoxy)biphenyl als farbloser Feststoff.

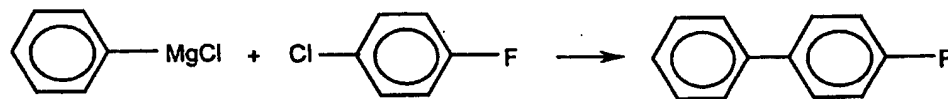
Beispiel 22

Herstellung des Komplexes aus 2-(Bis[1-methyl-1-propenyl]phosphino)-2'-(acetoxy)biphenyl und $PdCl_2$

Eine Mischung aus 2,5 mmol $PdCl_2$ und 2,5 mmol 2-(Bis[1-methyl-1-propenyl]phosphino)-2'-(acetoxy)biphenyl in 25 mL THF werden bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Beispiel 23 (Anwendungsbeispiel)

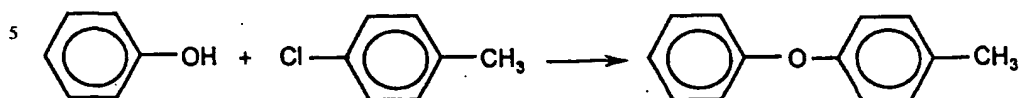
4-Fluorbiphenyl aus p-Fluorchlorbenzol und Phenylmagnesiumchlorid



4-Fluorbiphenyl wird aus 10 mmol p-Fluorchlorbenzol und 11 mmol Phenylmagnesiumchlorid (27 gew.-%ig in THF) mit dem in Beispiel 22 hergestellten Katalysator (1 mol-%), nach 8 h Rühren bei Rückfluß, in einer Ausbeute von 93% erhalten; Schmelzpunkt 73°C.

Beispiel 24 (Anwendungsbeispiel)

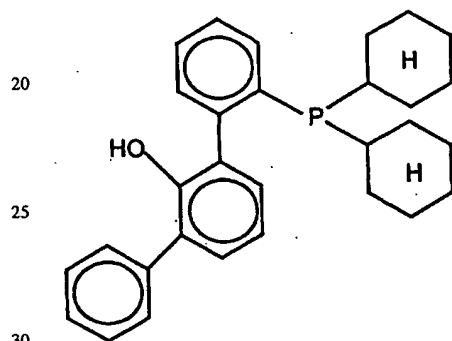
4-Methyldiphenylether aus 4-Chlortoluol und Phenol



10 25 mmol 4-Chlortoluol, 25 mmol Phenol, 0,1 mmol des Komplexes aus Beispiel 22 und 25 mmol Kalium-tert.-butylat werden in 30 ml DMF suspendiert und 6 Stunden auf 75°C erwärmt. Nach der wäßrigen Aufarbeitung wird 4-Methyldiphenylether als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 85% erhalten; Reinheit > 95%.

Beispiel 25

Herstellung von 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-hydroxy-m-terphenyl



35 5 mmol Oxaphosphorin der Formel (III) (R^4 bis R^7 , R^9 bis $R^{11} = H$, $R^8 = Phenyl$) werden in 25 ml Xylol vorgelegt und bei 80°C im Laufe einer Stunde mit 13,5 mmol Cyclohexylmagnesiumchlorid-Lösung (in THF) versetzt. Danach wird so viel THF abdestilliert, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wird. Nach dreistündigem Nachrühren bei dieser Temperatur kühlt man auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 25 ml Wasser, neutralisiert mit 50%iger Schwefelsäure und trennt die organische Phase ab. Nach Einengen im Vakuum fällt das Produkt als farblose Flüssigkeit an; Ausbeute 93%.

Beispiel 26

Herstellung des Komplexes aus $NiCl_2$ und 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-hydroxy-m-terphenyl

40 1,2 mmol $NiCl_2$ werden in 15 ml Toluol vorgelegt und mit 1,8 mmol 2-(Dicyclohexylphosphino)-2'-hydroxy-m-terphenyl versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei 75°C wird die so erhaltene Katalysatorlösung möglichst rasch verwendet.

Beispiel 27 (Anwendungsbeispiel)

4,4'-Dimethyldiphenylether aus 4-Chlortoluol und p-Kresol

50 25 mmol 4-Chlortoluol, 25 mmol p-Kresol, die in Beispiel 26 hergestellte Katalysatorlösung (Gesamtmenge) und 25 mmol Kalium-tert.-butylat werden in 60 ml DMF suspendiert und 8 h auf 80°C erwärmt. Nach wäßriger Aufarbeitung wird 4,4'-Dimethyldiphenylether als farblose Flüssigkeit, die nach mehrtägigem Stehen erstarrt, in einer Ausbeute von 86% erhalten; Reinheit > 96%.

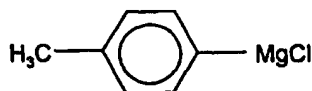
Beispiel 28

Anbindung an eine Polymermatrix

55 10 g chlormethyliertes Styrol-Divinylbenzol-Harz (0,7 mmol Cl/g Harz) wurden mit 7 mmol 2-Dicyclohexylphosphino-2'-hydroxybiphenyl und 20 mmol K_2CO_3 in 20 ml Toluol und 5 ml Isopropylmethylketon 24 h bei 70°C gerührt.

60 Nach wäßriger Aufarbeitung zur Entfernung der anorganischen Salze, Filtration, Waschen mit Wasser und Trocknung erhält man 12,0 g des polymer gebundenen Katalysatorliganden.

Kupplung von

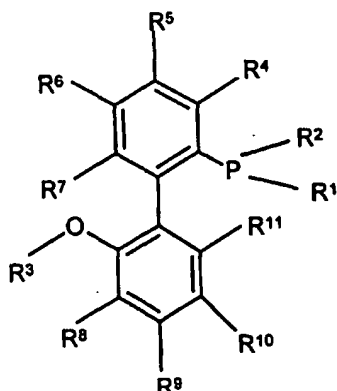


mit PhCl

1,0 g des polymer gebundenen Katalysatorliganden aus Beispiel 28, 0,7 mmol PdCl₂, 55,7 g Chlorbenzol und 100 ml THF werden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach dem Zutropfen von 500 ml p-Tolylmagnesiumchlorid und fünfständigem Nachrühren bei Rückflußtemperatur filtriert man den Katalysator bei 40°C ab, gießt die Reaktionsmischung auf Wasser, trennt die Phasen und destilliert. 4-Methylbiphenyl wird mit einer Ausbeute von 90% als farblose Flüssigkeit erhalten, die langsam kristallisiert. Der abfiltrierte Katalysator kann erneut eingesetzt werden.

Patentansprüche

- 1) Komplex, bestehend aus Palladium oder Nickel und einem Biphenyl-2-yl-phosphan der allgemeinen Formel (I)



(I),

worin

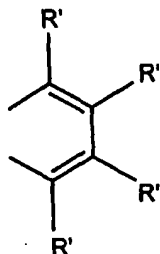
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 4 bis 8 Ring-C-Atomen, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₂-C₁₂)-Alkynyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1 bis 3 an der Zahl sein und die Bedeutung (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, F oder CF₃ haben können,

oder Heteroaryl bedeuten; oder R¹ und R² zusammen eine 1,ω-Alkandiyl-Kette mit 3 bis 8 C-Atomen sind;

R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₂-C₁₂)-Alkynyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, Mg_{0,5}, ZnCl, ZnBr, Zn_{0,5}, POPhenyl₂, PO-(C₁-C₈-Alkyl)₂, PO₃-(C₁-C₈-Alkyl)₂, SO₂R, SOR, SiR₃, C(=O)R, C(=O)NR₂, C(=O)NHR oder C(=O)OR bedeuten, wobei R C₁-C₄-Alkyl, CF₃, Phenyl oder TolyI bedeutet;

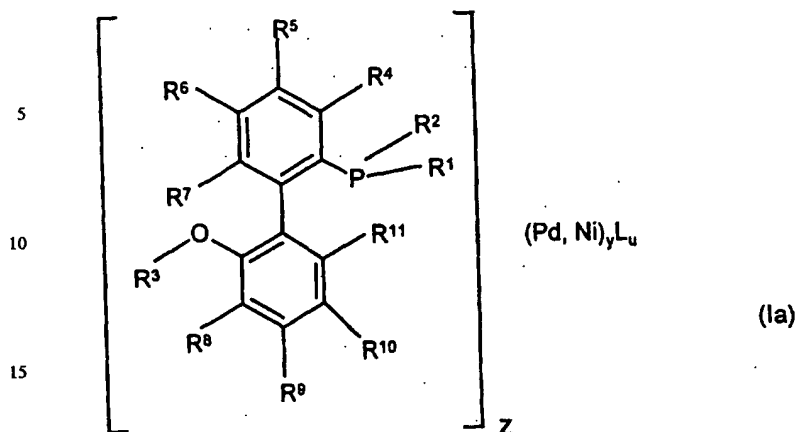
oder R³ eine polymere Matrix, die unmittelbar, oder über ein aliphatisches, aromatisches oder araliphatisches Brückenglied mit dem R³ benachbarten phenolischen Sauerstoffatom verbunden ist, bedeutet;

und R⁴ bis R¹¹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl; (C₂-C₁₂)-Alkynyl, Phenyl, OSO₂R' oder SiR'₃ bedeuten, oder einmalig zwei benachbarte Reste R⁴ bis R¹¹ zusammen eine Einheit der Formel



sind, worin die Reste R' unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

2. Komplex nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Formel (Ia)



20 worin z eine Zahl von 1 bis 4y; y eine Zahl von 1 bis 6; u eine Zahl von 0 bis 7y ist; und L ein Ligand ist.

3. Komplex nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, Phenyl, Fluorphenyl, Pyridyl, Toly, Difluorphenyl, Methoxyphenyl oder Bis(trifluoromethyl)phenyl bedeuten, oder R¹ und R² zusammen eine 1,ω-Alkandiyl-Kette mit 4 bis 5 C-Atomen bilden.

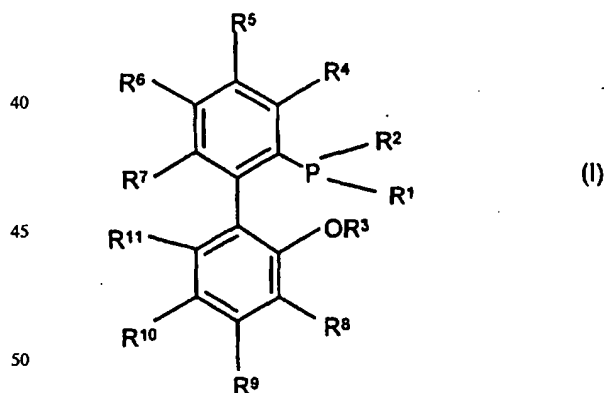
25 4. Komplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Phenyl, Pyridyl, Triflat, Mesylat, Tosylat oder Trimethylsilyl ist.

5. Komplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ die Bedeutung M-, M-(C₁-C₈)-Alkyl, M-Polyoxyalkyl oder M-Polyiminoalkyl hat, und M eine polymere Matrix bedeutet.

6. Komplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R⁴ bis R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, Phenyl, OSO₂CH₃, OSO₂C₆H₅ oder OSO₂C₆H₄CH₃ bedeuten.

7. Komplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß L die Bedeutung H, NO, Halogen, Cyclopentadienyl, Cyclooctadien, Phosphan, Phosphit, CO, CN, (C₁-C₄-alkyl)CN, C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Heteroaryl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, Nitrat, Acetat oder einer Kombination davon hat.

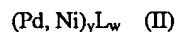
8. Verfahren zur Herstellung eines Komplexes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Biphenyl-2-yl-phosphan der Formel (I)



mit einer Pd- oder Ni-Verbindung umgesetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Biphenyl-2-yl-phosphan zur Pd- oder Ni-Verbindung (0,7 bis 8) : 1, vorzugsweise (0,95 bis 4) : 1, beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Pd- oder Ni-Verbindung eine Verbindung der Formel (II)



ist,

worin w eine Zahl von y bis 8y, und y eine Zahl von 1 bis 6 ist.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pd- oder Ni-Verbindung PdCl₂, (Cyclooctadien)PdCl₂, Pd(OAc)₂, (H₃CCN)₂PdCl₂, Na₂PdCl₄, H₂PdCl₄, Pd(NO₃)₂, Pd(Acetylacetonat), NiCl₂, NiBr₂, Ni(NO₃)₂ oder NiSO₄ ist.

12. Verwendung eines Komplexes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Katalysator für C,C-, C,N- und C,O-Kupplungen.

13. Verwendung nach Anspruch 12 als Katalysator für C,C-, C,N- und C,O-Kupplungen von Arylmetallaten, Al-

DE 199 20 847 A 1

kylmetallaten, Phenolen, Phenolaten, Alkoholen, Alkoxiden, Aminen oder Amiden mit Arylhalogeniden oder Arylsulfonaten.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Arylhalogenid ein Arylchlorid ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -